

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-322561

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.Cl.

C23C 14/34  
C08J 7/06  
// C08L101:00

(21)Application number : 2001-127623

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 25.04.2001

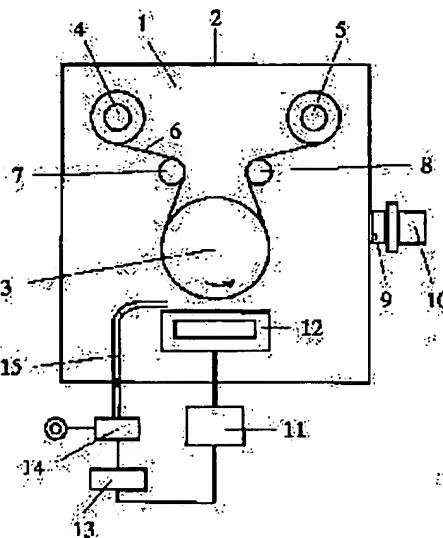
(72)Inventor : MASUDA ATSUSHI  
MARUYAMA HIRONORI

### (54) SPUTTERING FILM DEPOSITION METHOD

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a film deposition method by which stable deposited film quality is attained without a pretreatment such as the evacuation through a long time or the degassing treatment for a film before the film deposition in a reactive sputtering film deposition method conventionally necessitating the pretreatment to perform the film deposition with stable and constant quality on a film by roll to roll.

**SOLUTION:** In the reactive sputtering system for depositing the thin film on the plastic film by the roll to roll system by introducing an electric discharge gas and a reaction gas in a vacuum vessel, the electric discharge power source for sputtering is controlled by constant power output to control the discharge voltage to be kept constant. A substrate for display element is obtained by forming the thin film on one or both surfaces of the substrate.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-322561

(P2002-322561A)

(43)公開日 平成14年11月8日(2002.11.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	U 4 F 0 0 6
C 0 8 J 7/06	C E R	C 0 8 J 7/06	C E R 4 K 0 2 9
	C E Z		C E Z Z
// C 0 8 L 101:00		C 0 8 L 101:00	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-127623(P2001-127623)

(22)出願日 平成13年4月25日(2001.4.25)

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 増田 篤

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72)発明者 丸山 宏典

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

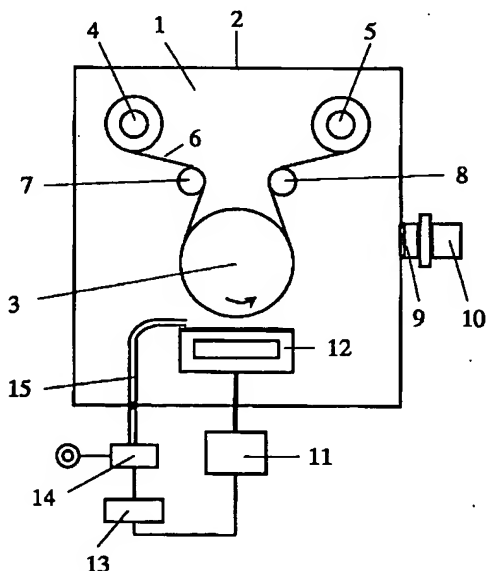
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スパッタリング成膜方法

(57)【要約】

【課題】 従来、フィルム上にロールトゥーロールで安定且つ一定の品質で成膜を行うには長時間にわたる真空引きや成膜前のフィルムの脱ガス処理などの前処理が必要であった反応性スパッタリング成膜方法において、上記の前処理なしに安定した成膜品質を実現させることができるスパッタリング成膜方法を提供する。

【解決手段】 真空槽内に放電ガスと反応ガスを導入してロールトゥーロール方式でプラスチックフィルム上に薄膜を形成する反応性スパッタリング装置において、スパッタリングの放電電源を定電力出力で制御した上で、放電電圧を一定に保つように制御することとを特徴とした反応性スパッタリング成膜方法であり、さらには、基材上に本発明の方法で片面もしくは両面に薄膜を形成した表示素子用基板である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも金属を含むターゲットを用い、真空槽内に放電ガスと反応ガスとを導入して放電を行い、ロールトゥーロール方式で基材上に薄膜を形成する反応性スパッタリング装置において、スパッタリングの放電電源を定電力出力で制御した上で、放電電圧を一定に保つように制御することを特徴とした反応性スパッタリング成膜方法。

【請求項2】 放電電圧を一定に保つように制御する方法が放電電圧をフィードバックして反応ガス導入量を随時制御することである請求項1記載の反応性スパッタリング成膜方法。

【請求項3】 前記金属が、Si、Al、In、Sn、Zn、Ti、Cu、Ceの内1種以上を含む請求項1または2記載の反応性スパッタリング成膜方法。

【請求項4】 前記基材がロール状のプラスチックフィルムであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の反応性スパッタリング成膜方法。

【請求項5】 前記プラスチックフィルムの含水率が1wt%以下である請求項4記載の反応性スパッタリング成膜方法。

【請求項6】 前記スパッタリング装置がロール状のプラスチックフィルムを巻くためのロールを具備することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の反応性スパッタリング成膜方法。

【請求項7】 前記反応ガスが酸素である請求項1～6のいずれか1項記載の反応性スパッタリング成膜方法。

【請求項8】 請求項1～7いずれか1項記載の方法により製造され、 $x$ の値が $1.6 < x < 1.9$ の範囲にある $\text{SiO}_x$ 薄膜。

【請求項9】 薄膜の膜厚が10nm～500nmの範囲である請求項8記載の $\text{SiO}_x$ 薄膜。

【請求項10】 請求項1～7いずれか1項記載の方法により製造され、 $x/y$ の比率が0.6～4.0の範囲にある $\text{SiO}_x\text{Ny}$ 薄膜。

【請求項11】 薄膜の膜厚が10nm～200nmの範囲である請求項10記載の $\text{SiO}_x\text{Ny}$ 薄膜。

【請求項12】 請求項1～7いずれか1項記載の方法により製造される表示素子用基板。

【請求項13】 片面もしくは両面に請求項8～11いずれか1項記載の薄膜を有する表示素子用基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、包装材、エレクトロニクス部材などの幅広い用途で利用されている光学薄膜、ガスバリア膜などを形成するための成膜方法に関する。特に、プラスチックフィルムへロールトゥーロール方式により長時間にわたって成膜を行う際に、フィルム全体にわたって安定した成膜品質を実現させることができるスパッタリング成膜方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】光学薄膜やガスバリア膜などの各種薄膜を形成する際に反応性スパッタリング法が用いられている。例えば、透明ガスバリア膜として一般的な $\text{SiO}_x$  ( $1.6 < x < 1.9$ ) 膜を成膜する場合、Siをターゲットとして用い、反応ガスとして酸素をマスフローコントローラー(MFC)等で所望の $x$ の値となるように調節して成膜室内に導入する方法が用いられる。しかし、成膜室中にはMFCにより導入された酸素以外にも壁に吸着した水分や搬送中のフィルムから噴出する水分に含まれる酸素原子が存在し、これらがSiと反応する。この量が成膜中に経時的に増減するため所望の $\text{SiO}_x$ の $x$ の値が成膜中に変化してしまい、光線透過率やガスバリア性能の低下が生じるという問題があった。特にロールトゥーロール方式で、連続的にプラスチックフィルム上に薄膜を形成する際には、フィルムからの水分噴出が次々に起こるため、安定した膜質を得るためには成膜前にフィルムの脱水処理を行ったり、水排気能力の高いポンプを用いて成膜前の真空引きを長時間にわたって行ったりしなければならなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来、フィルム上にロールトゥーロールで安定且つ一定の品質で成膜を行うために、長時間にわたる真空引きや成膜前のフィルムの脱ガス処理などの前処理が必要であった反応性スパッタリング成膜方法において、上記の前処理なしに安定した成膜品質を実現させることができるスパッタリング成膜方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、真空槽内に放電ガスと反応ガスとを導入してロールトゥーロール方式でプラスチックフィルム上に薄膜を形成する反応性スパッタリング装置において、スパッタリングの放電電源を定電力出力で制御した上で、放電電圧を一定に保つように制御することを特徴とした反応性スパッタリング成膜方法であり、さらには、基材上に本発明の方法で片面もしくは両面に薄膜を形成した表示素子用基板である。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明は、ロールトゥーロール方式の反応性スパッタリング装置により、基材上に酸化膜や窒化膜等を成膜する際にスパッタリング電源を一定電力に保つように制御すると共に、スパッタリング電圧をフィードバックして導入する反応ガス流量を制御する反応性スパッタリング成膜方法である。本発明に用いられるスパッタリング装置は、ロール状のプラスチックフィルムを巻くロールを具備することが好ましく、成膜室への反応ガス流量を制御することが出来る反応ガス導入手段を具備することが好ましい。また、上記スパッタリング装置が水に対して高い排気能力を有するポンプを具備することが好ましい。

【0006】一般に安定した成膜を行うには、スパッタリングの投入電力を一定にし、一定量の反応ガスが成膜室内に導入されるようにMFCでコントロールする方法が良く用いられている。ところが、この方法による長時間の連続成膜を行うと、成膜室内にはMFCにより導入された反応ガス以外にも成膜室内の残留ガスや搬送中のフィルムから噴出するガスの影響により、所望の膜質が得られなかった。また、フィルムの水分量も、ロールの外周寄りと中心部寄りとは異なるため、膜質のバラツキも生じる。例えば透明ガスバリア膜などに用いられる $\text{SiO}_x$ 膜の場合、良好なガスバリア性と高い光線透過率を両立させるためには $1.6 < x < 1.9$ であることが望ましいが、MFCで一定量の酸素を導入していても搬送中のフィルムから噴出するガスに含まれる酸素がSiとの反応に寄与することによりxの値がこの範囲から外れることがしばしばあった。

【0007】本発明者らは一定電力下におけるスパッタリング電圧の変化が成膜室中の反応ガス量と関連性があることを発見した。この発見により、スパッタリング電圧をフィードバックして反応ガスの導入流量を制御し、電圧を常に一定とすることで、成膜前の長時間の真空引きや成膜前のフィルムの脱ガス処理を行うことなく、長時間にわたって安定した膜質が得られ、表示素子用基板にも使用しうるガスバリア性と透明性をもつプラスチックフィルムを得ることができた。

【0008】本発明は、 $\text{SiO}_x$ 例だけではなく、他の金属をターゲットとした反応性スパッタリングにももちろん応用可能であり、ターゲット金属については特に限定はしないが、例えばSi、Al、In、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce等の1種以上を含む金属・合金または、これらの酸化物、窒化物、酸化窒化物、ハロゲン化物なども用いることができる。また、反応ガスについても、特に限定はせず、酸素、窒素、ハロゲン等を挙げることができるが、真空槽壁に吸着あるいはフィルムから噴出するガスは水分であることが多く、この水分に含まれる酸素が問題となることから、特に酸素を使用する場合に効果を発揮する。本発明の他の応用例としては、窒化シリコンをターゲットとして反応ガスに酸素を用いて、 $x/y$ の比率が0.6~4.0の範囲にある $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 薄膜を安定して成膜させることができ、薄膜の膜厚を10nm~200nmとすることで、表示素子用基板として使用しうる優れたガスバリア性と光線透過率を実現した。

【0009】以上のように、本発明の反応性スパッタリング成膜方法によれば、成膜開始時の良好な膜性能、たとえば、光線透過率をはじめ、ガスバリア性、耐久性、膜密着性などを長時間連続プロセスにおいて維持できることがわかった。なお、本発明の基材に関してはプラスチックフィルムであれば何ら制限はないが、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポ

リエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂等のプラスチックを使用することができ、その含水率が1wt%以下であれば本発明を実施することが可能である。フィルムの含水率が1wt%を超えると流量制御が行えなくなる恐れがある。また、基材には、密着性向上を目的として、有機層をコーティングすることも可能であり、その厚みは、0.1~10  $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0010】

【実施例】以下実施例に基づき詳細に説明する。ここで、本実施例は本発明の方法を効果的に実施することができるものであるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0011】<実施例1>図1に示すようにロールトゥーロール方式のスパッタリング装置(1)を用いた。この装置は真空槽(2)を有しており、その中央部にはプラスチックフィルム(6)を表面に接触させて加熱もしくは冷却するためのドラム(3)が配置されている。また、上記真空槽(2)にはプラスチックフィルム(6)を巻くためのロール(4)およびロール(5)が配置されている。ロール(4)に巻かれたプラスチックフィルム(6)はガイド(7)を介してドラム(3)に巻かれ、さらにプラスチックフィルム(6)はガイド(8)を介してロール(5)に巻かれる。真空排気系としては排気口(9)から真空ポンプ(10)によって真空槽(2)内の排気が常に行われている。成膜系としてはパルス電力を印加できるDC方式の放電電源(11)に接続されたカソード(12)上にターゲット(図示せず)が装着されている。この放電電源(11)は制御器(13)に接続され、さらにこの制御器(13)は真空槽(2)へ配管(15)を介して反応ガス導入量を調整しつつ供給するMFC(14)に接続されている。また、真空槽(2)には一定流量の放電ガスが供給されるよう構成されている(図示せず)。所望する膜質が得られるような反応ガス導入量を設定し、このときの電圧値を設定電圧値として、電圧値が設定値よりも大きい場合には制御器(13)よりMFC(14)に反応ガス流量を増やすように指令が送られる。また、電圧値が設定値よりも小さい場合には制御器(13)よりMFC(14)に反応ガス流量を減らすように指令が送られる。このようにして真空槽(2)に供給する反応ガス流量を適切な量に制御している。以下、具体的な条件を示す。

【0012】プラスチックフィルム(6)として厚さ20  $\mu\text{m}$ のポリエーテルスルホンフィルムに易接着性の有機層をプライマーコートしたものを100m用意した。ターゲットとしてSiをセットし、放電電源(11)としてパルス印加方式のDC電源を用意した。真空ポンプ(10)を起動し、真空槽(2)内を10~4Pa台まで真空引きし、放電ガスとしてアルゴンを30sccm、反応ガスとして酸素を13sccm導入した。雰囲気圧力が安定したところで放電電

源(11)をONし、放電電力2kWでSiターゲット上にプラズマを発生させ、スパッタリングプロセスを開始した。このときの電圧値は530Vであった。この電圧値を設定値として、放電電圧が設定値よりも小さい場合は酸素流量を減少、放電電圧が設定値よりも大きい場合は酸素流量を増加させるように、制御器(13)よりMFC(14)に指令を出すことで放電電圧を一定に保つように制御した。成膜中の放電電圧および導入酸素流量の時間変化を図2に示すが、酸素流量を変化させることにより電 \*

\* 圧が一定に保たれていた。また、成膜スタート部(ロール外周寄り)、エンド部(ロール中心部寄り)の光線透過率、酸素ガスバリア性を比較したところ、表1に示すように、400nmにおける光線透過率、酸素バリア性共に安定した成膜ができ、表示素子用基板としての要求特性を満たすことができた。

【0013】

【表1】

比較項目	成膜スタート	成膜エンド
光線透過率 at 400nm	83%	83%
酸素バリア性 (JISK7126B)	0.2 cc/m <sup>2</sup> /atm/day	0.2 cc/m <sup>2</sup> /atm/day

【0014】<比較例1>実施例1と同様に、電力一定の条件でスパッタリングを行った。各条件はすべて実施例1と同じにしたが、制御器(13)による流量制御は行わなかった。実施例1と同様に成膜中の放電電圧および導入酸素流量の時間変化を図3に示すが、成膜中に放電電圧が上昇していることがわかる。また、成膜スタート部、エンド部の光線透過率、酸素ガスバリア性を比較し※

※たところ、表2に示すように400nmにおける光線透過率、酸素ガスバリア性共に不安定な成膜となり、成膜エンド部では、光学用途、特に表示素子用基板としての要求特性を満たすことができなくなった。

【0015】

【表2】

比較項目	成膜スタート	成膜エンド
光線透過率 at 400nm	83%	75%
酸素バリア性 (JISK7126B)	0.2 cc/m <sup>2</sup> /atm/day	0.5 cc/m <sup>2</sup> /atm/day

【0016】<実施例2>ターゲットとしてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、放電電源(11)としてRF方式の電源を用いた他は実施例1と全く同様のスパッタリング装置(1)を用いた。放電ガスとしてArを30sccm、反応ガスとしてO<sub>2</sub>を15sccm導入した。雰囲気圧力が安定したところで放電電源(11)をONし、放電電力2kWでSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ターゲット上にプラズマを発生させ、スパッタリングプロセスを開始した。このときの電圧値は570Vであった。この電圧値を設定値として、放電電圧が設定値よりも小さい場合は酸素流量を減少、放電電圧が設定値よりも大きい場合は制

御器(13)より酸素流量を増加させるようにMFC(14)に指令を出すことで放電電圧を一定に保つように制御した。成膜スタート部、エンド部の光線透過率、酸素ガスバリア性を比較したところ、表3に示すように、400nmにおける光線透過率、酸素バリア性共に安定した成膜ができ、表示素子用基板としての要求特性を満たすことができた。

【0017】

【表3】

比較項目	成膜スタート	成膜エンド
光線透過率 at 400nm	81%	81%
酸素バリア性 (JISK7126B)	0.1 cc/m <sup>2</sup> /atm/day	0.1 cc/m <sup>2</sup> /atm/day

【0018】<比較例2>実施例2と同様に、電力一定の10\*だったが、400nmにおける光線透過率が成膜エンド部では条件でスパッタリングを行った。各条件はすべて実施例 低下し、光学用途、特に表示素子用基板としての要求特性を満たすことができなかった。

2と同じにしたが、制御器(13)による流量制御は行わなかった。成膜スタート部、エンド部の光線透過率、【0019】  
酸素ガスバリア性を比較したところ、表4に示すように【表4】  
酸素ガスバリア性はスタート部、エンド部とも良好であ\*

比較項目	成膜スタート	成膜エンド
光線透過率 at 400nm	81%	73%
酸素バリア性 (JISK7126B)	0.1 cc/m <sup>2</sup> /atm/day	0.1 cc/m <sup>2</sup> /atm/day

【0020】

【発明の効果】本発明は、ロールトゥーロール方式で反応性スパッタリング成膜をする装置において、放電電源を定電力コントロールした上で、放電電圧を一定に保つように、反応ガスの導入量を調整することにより、長時間の連続成膜プロセスにおいて所望の膜品質を安定して得ることができる。また、成膜中の成膜室内の残留ガスの減少や、搬送中のフィルムからのガスの噴出により、反応性ガス濃度に変化が生じても、これを制御することができるため、成膜前のフィルムの脱ガス処理や長時間の真空引きやが不要となり、生産性を向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

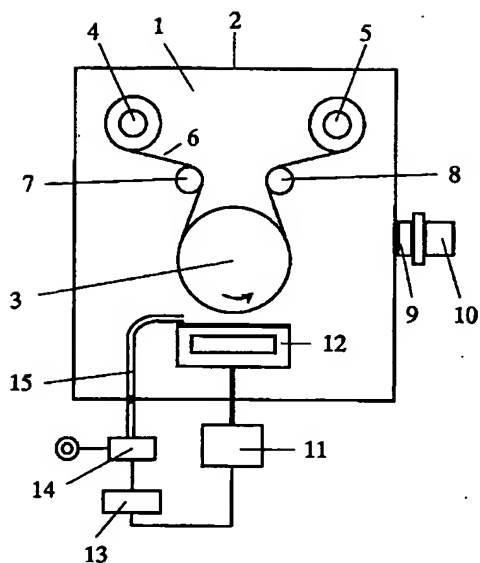
【図1】 本発明で使用する装置の概念図である。

【符号の説明】

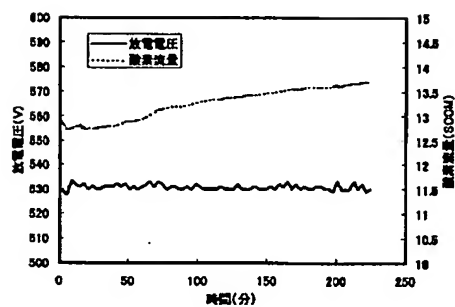
- 1 スパッタリング装置
- 2 真空槽

- 3 ドラム
- 4 ロール
- 5 ロール
- 6 プラスチックフィルム
- 7 ガイド
- 8 ガイド
- 9 排気口
- 10 真空ポンプ
- 11 放電電源
- 12 カソード
- 13 制御器
- 14 マスフローコントローラー
- 15 反応ガス配管
- 【図2】 実施例1による本発明の効果を示すグラフである。
- 40 【図3】 比較例1で実施した結果を示すグラフである。

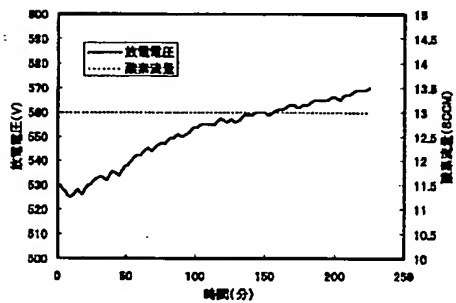
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F006 AA12 AA34 AA35 AA36 AA38  
 AA39 AA40 AB73 AB76 BA05  
 DA01  
 4K029 AA11 AA25 BA03 BA08 BA10  
 BA15 BA17 BA35 BA46 CA06  
 EA01 JA10 KA03